

文章编号: 1001-1498(2007)02-0193-05

不同地区文冠果种仁油脂肪酸组分 及含量的变化规律^{*}

牟洪香^{1,2}, 侯新村³, 刘巧哲⁴

(1. 河北农业大学林学院, 河北 保定 071000; 2. 中国林业科学研究院林业研究所, 北京 100091;
3. 天津农学院园艺系, 天津 300384; 4. 河北省林业科学研究院, 河北 石家庄 050061)

摘要:采用气相色谱方法,对 14 个地区的文冠果种仁油脂肪酸进行了气相色谱分析,测得种仁油含有棕榈酸(C16 0)、硬脂酸(C18 0)、油酸(C18 1)、亚油酸(C18 2)、花生酸(C20 0)、亚麻酸(C18 3)、廿碳二烯-11,14酸(C20 2)、山俞酸(C22 0)、“蜜酸”(C20 3)、木焦油酸(C24 0)、神经酸(C24 1)等 11 种脂肪酸,碳链长度主要集中在 C16 ~ C18 之间,适合生产生物柴油。亚油酸、“蜜酸”、亚麻酸、廿碳二烯-11,14酸、山俞酸、木焦油酸、神经酸的含量随着地理纬度和经度的增加有增加的趋势;棕榈酸、花生酸、硬脂酸的含量随着地理纬度的增加有增加的趋势,但随着经度的增加有减小的趋势;油酸的含量随着地理纬度和经度的增加有减小的趋势。

关键词:文冠果;种仁油;脂肪酸

中图分类号: S727.32

文献标识码: A

The Regularity of Fatty Acid Component and Contents Changes in the Seed Kernel Oil of *Xanthoceras sorbifolia* in Different Areas

MOU Hong-xiang^{1,2}, HOU Xin-cun³, LIU Qiao-zhe⁴

(1. Forestry College, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, Hebei, China; 2. Research Institute of Forestry, CAF, Beijing 100091, China; 3. Department of Horticulture, Tianjin Agricultural College, Tianjin 300384, China; 4. Hebei Academy of Forestry, Shijiazhuang 050061, Hebei, China)

Abstract: The paper aimed that distilling and analyzing the seed kernel oil of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. The method of the oil analysis was gas chromatography (GC). The results are as follows the oil contained 11 kinds of fatty acid, such as palmitic acid (C16 0), stearic acid (C18 0), oleic acid (C18 1), linoleic acid (C18 2), arachidic acid (C20 0), linolenic acid (C18 3), 11c, 14c-eicosadienoic acid (C20 2), docosanoic acid (C22 0), mead acid (C20 3), tetracosanoic acid (C24 0), nervonic acid (C24 1) and so on. The carbon numbers of the fatty acids were mainly from 16 to 18, which was suited to produce biodiesel. The authors included that: the trend of the fatty acids contents, such as C18 2, C20 3, C18 3, C20 2, C22 0, C24 0, C24 1, were improved with the latitude and longitude increase, but C18 1 content was decreased. And other fatty acids contents such as C16 0, C20 0, C18 0 increased with the latitude increase or the longitude decrease.

Key words: *Xanthoceras sorbifolia* Bunge; seed kernel oil; fatty acid

随着工业的发展,人类对石化柴油使用量越来越大,问题也随之不断涌现,如燃烧后产生许多有害物质、资源不可再生、面临能源枯竭等,寻找清洁、安全、可再生可替代石化柴油的能源就成了各国所关注的焦点。

收稿日期: 2006-03-13

基金项目: 国家林业局推广项目“黄连木等能源树木良种选育与推广”[(2003) 34-2]的部分研究内容

作者简介: 牟洪香(1976—),女,博士,山东平度人。E-mail: sonya2001@you.com

^{*}本研究是在导师王涛院士的指导下完成,并得到全国社会林业网点的大力支持,在此深表谢意!

生物柴油是指以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油酯,以及动物油脂、废餐饮油等原料油通过酯交换工艺制成的甲酯或乙酯燃料,这种燃料可供内燃机使用。生物柴油以其污染轻、能源可再生等优点,越来越受到人们的重视^[1-8]。我国耕地少、人口多不可能用大量的耕地去发展生物柴油,但我国山地丘陵多,资源丰富,可选择生长在土壤瘠薄山地的木本油料植物作为生产生物柴油的原料。文冠果(*Xanthocerosorbifolia* Bunge)又名文冠花、文登阁、崖木瓜、温旦革子、文官果、文光花、僧灯毛道^[9],为无患子科文冠果属植物,1属1种,是我国特有的木本油料植物。文冠果原生在我国的北方,结实早、出油率高,但因味涩,人们很少食用。文冠果耐干旱瘠薄,适生区域大、繁殖较易。以文冠果油作为生产生物柴油的原料油有着广阔的发展前景。

能源植物体内可以用于提炼生物柴油的主要成

分是甘油三酯,分析油脂脂肪酸的组成,可以了解油脂脂肪酸的碳链长度范围,将测得的油脂脂肪酸平均碳链长度与普通柴油碳链长度相比较,判断油脂转化为生物柴油后在机动车发动机中燃烧性能的优劣。本文以文冠果种仁油作为研究对象,对种仁中的脂肪酸进行了甲酯化,所得脂肪酸甲酯经气相色谱分析^[10-12],测定其不同地区文冠果种仁油脂脂肪酸组成与含量,为文冠果的进一步开发利用提供科学依据。

1 采样地的地理气候条件

文冠果种子采自内蒙古翁牛特旗、阿鲁科尔沁旗,河南的卢氏、灵宝、栾川、陕县 1、陕县 2,河北张家口、唐山,山西大宁,陕西安塞,甘肃子午岭,新疆喀什、伊宁等省、自治区的 14 个地区。取样地的地理及生态因子由当地相关部门提供。气温按海拔每升高 100 m 气温降低 0.5 换算而成(表 1)。

表 1 14 个文冠果采样点地理位置及生态因子

采样地点	纬度(N)/(°)	经度(E)/(°)	海拔/m	年均气温/	1月平均气温/	7月平均气温/	年降水量/mm	光照时数/h
陕西安塞	36.42	109.10	1 000	9.9	-5.8	22.8	510	2 313
山西大宁	36.43	110.75	1 150	10.7	-5.5	24.0	537	1 874
内蒙古翁牛特旗	42.37	119.10	700	7.1	-11.0	23.7	340	2 923
内蒙古阿鲁科尔沁旗	43.80	120.02	550	5.0	-11.5	22.9	350	2 800
河南卢氏	34.13	111.03	700	12.4	-1.2	25.4	590	2 200
河南陕县 1	34.65	111.1	900	12.6	-1.5	25.2	630	2 191
河南陕县 2	34.60	111.08	700	12.6	-1.4	25.7	630	2 191
河南栾川	33.69	111.63	1 100	13.2	-1.1	26.1	650	2 100
河南灵宝	34.45	110.72	1 000	12.3	-1.0	25.5	620	2 100
河北张家口	39.80	114.65	600	9.1	-7.8	24.1	563	3 090
河北唐山	39.68	118.42	5	10.1	-6.1	24.7	636	2 545
甘肃子午岭	36.25	107.75	1 470	7.4	-6.5	21.5	565	2 100
新疆伊宁	43.60	82.62	700	8.3	-10.4	22.9	269	2 858
新疆喀什	37.82	76.63	800	11.8	-6.4	26.1	43	2 700

2 研究方法

在每个采样地点设置 4 块标准地,每块标准地选取 30 棵树,树龄为 40 a,把每棵树上的种子全部采摘,采摘后把种子混合,利用四分法取样,剥去种皮,称 10 g 种仁,用于提取文冠果种仁油。

2.1 文冠果种仁油脂脂肪酸组成及含量的测定

将文冠果种仁磨碎,以石油醚(沸程为 30~60)为溶剂,用球形索氏提取器把文冠果种仁油提取出来,提取物中除甘油三酯外,还含有少量的游离脂肪酸、磷脂、蜡、游离烃、有机酸等物质,称为粗脂肪。对粗脂肪进行脂肪酸组成及其相对含量的测定。采用中华人民共和国国家标准-动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析(GB/T 17377-1998)所介绍的

方法。

仪器:用日本岛津 GC-9A 气相色谱仪检测文冠果种仁油脂脂肪酸甲酯化样品,手动进样;氢火焰离子化检测器:FD;载气:高纯 N₂,燃气:H₂,助燃气:空气。

色谱及分析条件:氢火焰检测器,熔融石英毛细管柱 CP Sil 88(50 m ×0.22 mm ×0.2 μm, Dikma 公司产品);固定柱温 200,进样温度 250,检测器温度 250,柱前压力 40 kPa,柱流速 3 m·min⁻¹,分流比 10:1,进样量 1 μL,面积采用归一化法计算。

采用归一化法对各种脂肪酸的含量进行定量,计算公式为:

脂肪酸含量 = (某一脂肪酸的峰面积 / 全部峰面积之和) × 100%。

在分析中,脂肪酸含量即脂肪酸百分比含量,是指某一脂肪酸的量占测定样品中所有脂肪酸总量的百分比。

2.2 数据分析

应用 SPSS 软件对数据进行聚类分析。

3 结果与分析

3.1 文冠果种仁油脂肪酸组成

利用气相色谱法对 14 个地区的文冠果种仁油

脂肪酸进行测定,气相色谱图如图 1 所示。图 1 中峰上的数字表示峰出现的时间,因为每一种脂肪酸在色谱图中出现的时间是固定的,为此根据峰出现的时间可以判断脂肪酸的种类。此外通过计算峰面积可以求出每种脂肪酸在整个粗脂肪中的百分含量。表 2 就是根据上面的气相色谱图计算而得的每种脂肪酸含量的平均值。每个地区重复 2 次,试验结果为 2 次重复的平均值,由于版面所限,气相色谱图仅以安塞地区的其中一个重复为例。

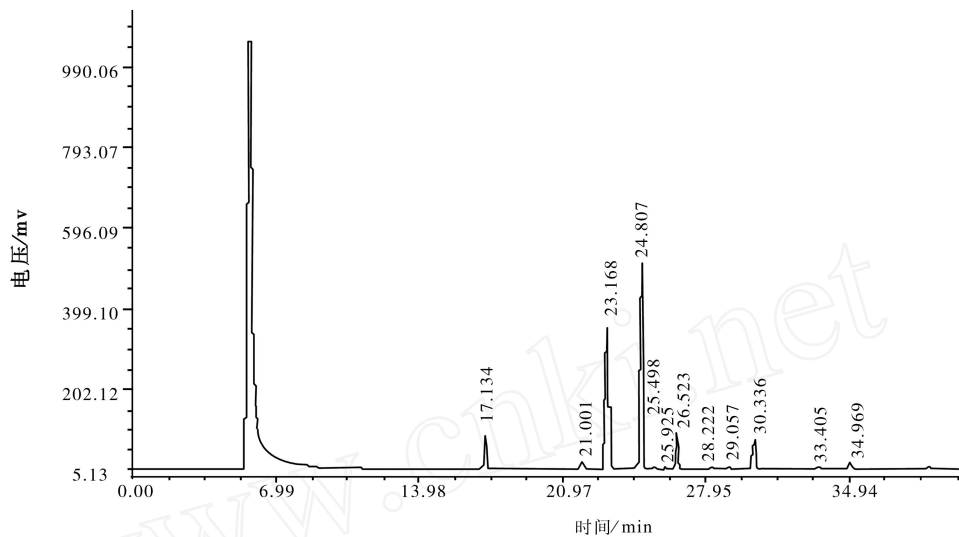


图 1 安塞地区文冠果种仁油脂肪酸气相色谱图

从表 2 中可以看出,文冠果种仁油所含的脂肪酸有 11 种:棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、花生酸、亚麻酸、廿碳二烯-11,14 酸、山俞酸、“蜜 酸”、木焦油酸、神经酸,其中含量最高的 5 种脂肪酸的碳链长度分别为:棕榈酸 C16、油酸 C18、亚油酸 C18、亚麻

酸 C18、“蜜 酸” C20,除“蜜 酸”含有 20 碳以外,其余 4 种脂肪酸都在 19 碳以下,其它剩余的几种脂肪酸虽然碳数大都在 19 碳以上,但其含量是微小的。这说明文冠果种仁油脂肪酸的碳链长度主要集中在 C16~C18 之间。

表 2 不同地区文冠果种仁油不饱和脂肪酸含量的变化

脂肪酸名称	碳数及饱和度	脂肪酸含量 / %														
		陕西安塞	山西大宁	内蒙古翁牛特旗	内蒙古阿鲁科尔沁旗	河南卢氏	河南陕县 1	河南陕县 2	河南栾川	河南灵宝	河北张家口	河北唐山	甘肃子午岭	新疆伊宁	新疆喀什	
亚油酸	C18 2	46.651	42.885	43.758	44.781	44.881	44.899	43.421	44.060	45.128	43.527	48.188	42.603	46.609	41.180	
油酸	C18 1	30.225	33.757	29.041	30.742	30.556	30.556	32.599	30.999	31.299	33.391	27.438	33.563	28.767	33.418	
“蜜 酸”	C20 3	6.756	6.097	8.752	7.287	7.380	7.531	7.017	7.800	7.024	6.556	7.600	7.017	7.284	7.647	
亚麻酸	C18 3	6.004	6.251	6.949	6.667	6.421	6.510	6.511	6.710	6.381	6.305	6.167	6.621	6.468	6.431	
棕榈酸	C16 0	5.960	6.070	4.741	5.059	5.330	4.993	5.224	4.719	5.081	5.414	4.812	5.566	5.660	5.121	
花生酸	C20 0	0.199	0.275	0.237	0.216	0.196	0.191	0.216	0.205	0.191	0.199	0.168	0.190	0.193	0.230	
廿碳二烯-11,14 酸	C20 2	0.357	0.314	0.473	0.382	0.400	0.402	0.357	0.401	0.385	0.338	0.523	0.348	0.441	0.347	
山俞酸	C22 0	0.340	0.404	0.539	0.430	0.419	0.421	0.411	0.469	0.400	0.365	0.407	0.339	0.369	0.533	
硬脂酸	C18 0	1.656	2.119	2.032	1.983	1.855	1.877	2.005	1.908	1.926	1.988	1.703	1.784	1.737	2.321	
木焦油酸	C24 0	0.151	0.190	0.314	0.201	0.203	0.162	0.189	0.219	0.154	0.128	0.211	0.131	0.188	0.254	
神经酸	C24 1	1.704	1.641	3.166	2.256	2.362	2.462	2.052	2.511	2.034	1.792	2.785	1.842	2.288	2.522	
碳数 < 19 总量		90.496	91.082	86.521	89.232	89.043	88.835	89.76	88.396	89.815	90.625	88.308	90.137	89.241	88.471	

石化柴油的主要成分为 C15 ~ C19 的烷烃^[13]。由于生物柴油主要是利用植物油脂与甲醇 (或乙醇) 在酸或碱性催化剂于高温 (230 ~ 250) 下进行转酯化反应, 生成相应的脂肪酸甲酯 (或脂肪酸乙酯), 再经洗涤、干燥即得生物柴油, 因此生物柴油燃料主要是一种高脂酸甲烷 (或高脂酸乙烷)。这样, 利用文冠果种仁油生产的生物柴油的碳链长度集中在 C17 ~ C19 之间, 与普通柴油主要成分的碳链长度极为接近; 因此从脂肪酸碳链长度可以判断, 文冠果种仁中所含的油脂非常适合生产生物柴油。

3.2 不同采样地点文冠果种仁油脂肪酸含量的变化趋势

从表 2 中可以看出: 文冠果种仁油亚油酸平均相对含量 44.469%, 极差为 7.008%, 河北唐山地区含量最高为 48.188%, 新疆喀什地区含量最小为 41.18%。随着地理纬度和经度的增加亚油酸含量有增加的趋势。

油酸平均相对含量 31.168%, 极差为 6.319%, 河北唐山地区含量最小为 27.438%, 山西大宁地区含量最高为 33.757%。随着地理纬度和经度的增加文冠果种仁油油酸含量有减小的趋势。

“蜜”酸平均相对含量 7.268%, 极差为 2.655%, 大宁地区含量最小为 6.097%, 内蒙古翁牛特旗地区含量最高为 8.752%。随着地理纬度和经度的增加蜜酸有增加的趋势。

亚麻酸平均相对含量 6.457%, 极差为 0.945%, 陕西安塞地区含量最小为 6.004%, 内蒙古翁牛特旗地区含量最高为 6.949%。随着地理纬度和经度的增加文冠果种仁油亚麻酸也有增加的趋势。

棕榈酸平均相对含量 5.268%, 极差为 1.351%, 河南栾川地区含量最小为 4.719%, 山西大宁地区含量最高为 6.07%。随着地理纬度的增加棕榈酸有增加的趋势, 但随着经度的增加棕榈酸有减小的趋势。

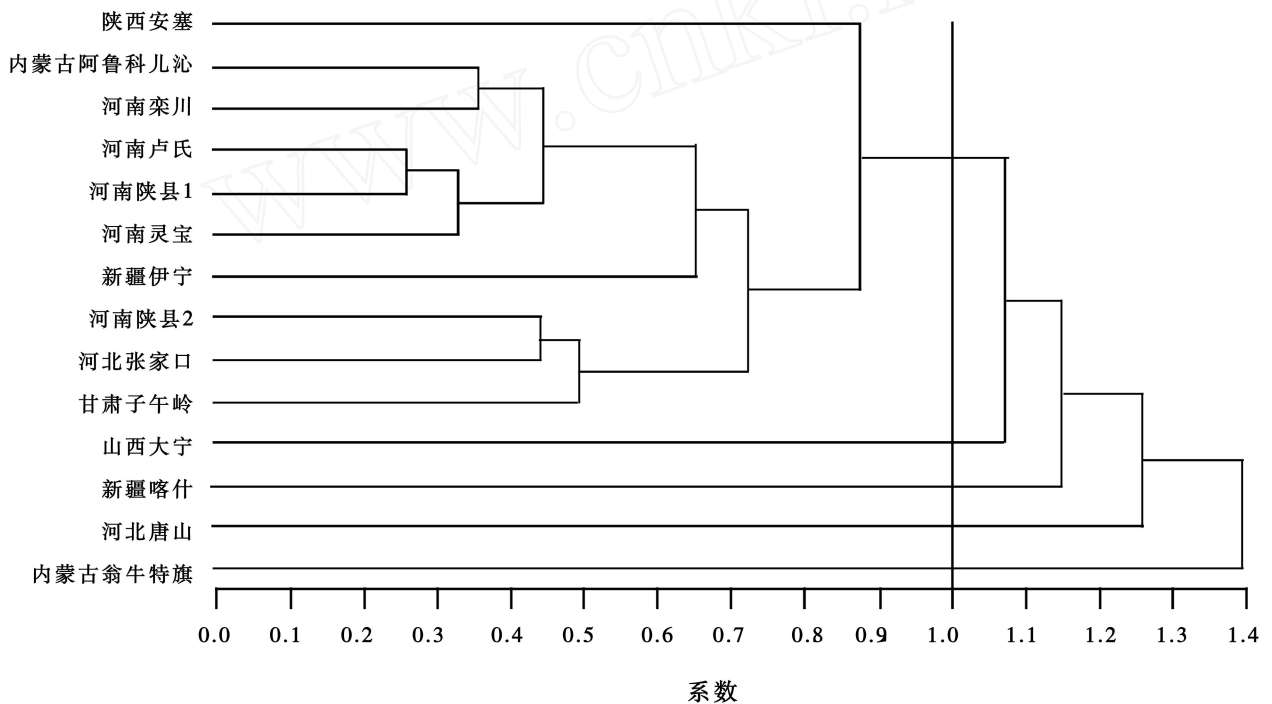


图 2 不同地区文冠果种仁油脂肪酸含量聚类图

花生酸平均相对含量 0.208%, 极差为 0.107%, 河北唐山地区含量最小为 0.168%, 山西大宁地区含量最高为 0.275%。文冠果种仁油花生酸含量随着地理纬度的增加有增加, 但随着经度的增加有减小的趋势。

廿碳二烯 -11, 14 酸平均相对含量 0.390%, 极

差为 0.209%, 山西大宁地区含量最小为 0.314%, 河北唐山地区含量最高为 0.523%。廿碳二烯 -11, 14 酸随着地理纬度和经度的增加有增加的趋势。

山俞酸平均相对含量 0.418%, 极差为 0.200%, 甘肃子午岭地区含量最小为 0.339%, 内蒙古翁牛特旗地区含量最高为 0.539%。随着地理纬度和经

度的增山俞酸加有增加的趋势。

硬脂酸平均相对含量 1.921%,极差为 0.665%,陕西安塞地区含量最小为 1.656%,新疆喀什地区含量最高为 2.321%。硬脂酸随着地理纬度的增加有增加的趋势,但随着经度的增加有减小的趋势。

木焦油酸平均相对含量 0.192%,极差为 0.186%,河北张家口地区含量最小为 0.128%,内蒙古翁牛特旗地区含量最高为 0.314%。随着地理纬度和经度的增加木焦油酸有增加的趋势。

神经酸平均相对含量 2.244%,极差为 1.525%,山西大宁地区含量最小为 1.641%,内蒙古翁牛特旗地区含量最高为 3.166%。随着地理纬度和经度的增加神经酸有增加的趋势。

因石化柴油的主要成分碳链长度为 15~19,所以在文冠果种仁油脂肪酸中碳数低于 19 的脂肪酸含量越多生产出的生物柴油就越接近于石化柴油。从表 2 中可以看出,碳数低于 19 的脂肪酸总含量地区从小到大依次为内蒙古翁牛特旗、河北唐山、河南栾川、新疆喀什、河南陕县 1、卢氏、内蒙古阿鲁科尔沁旗、新疆伊宁、河南陕县 2、灵宝、甘肃子午岭、陕西安塞、河北张家口、山西大宁。

从图 2 中可以看出,以分层聚类平均距离 1.0 为阈值,14 个文冠果分布区明显分为 5 类,第 1 类为内蒙古翁牛特旗,其特点是碳数低于 19 的脂肪酸含量最低;第 2 类为河北唐山,其特点是油酸和花生酸含量最低,而廿碳二烯-11,14 酸含量最高;第 3 类为新疆喀什,其特点是硬脂酸含量最高;第 4 类为山西大宁,碳数低于 19 的脂肪酸含量最高;剩余的为第 5 类包括河北栾川,河南陕县 1、卢氏,内蒙古阿鲁科尔沁旗,新疆伊宁、陕西陕县 2、灵宝、甘肃子午岭,陕西安塞,河北张家口,其特点是各脂肪酸的含量大都处在中间位置。

4 结论与讨论

文冠果种仁油脂肪酸碳链的长度及组分的含量影响其制成生物柴油的质量,脂肪酸碳链长度主要集中在 C17~C19 之间,适合生产生物柴油。亚油酸、“蜜酸”、亚麻酸、廿碳二烯-11,14 酸、山俞酸、木

焦油酸、神经酸的含量随着地理纬度和经度的增加有增加的趋势。棕榈酸、花生酸、硬脂酸的含量随着地理纬度的增加有增加的趋势,但随着经度的增加有减小的趋势;油酸的含量随着地理纬度和经度的增加有减小的趋势。

陕县 1、陕县 2 相距 100 km 左右,属同一个气候大环境,但这 2 个地点的文冠果种仁油脂肪酸的相对含量有一定的差别,这可能与这 2 个地点的小气候环境不同有关。在陕县 1,文冠果生长在沟坡上部,而在陕县 2,文冠果生长在沟底,两种生境的土壤肥力不同。

参考文献:

- [1] 何和明,吴燕丽.海南岛泌油植物——油楠[J].特种经济动植物,2001(4):36,39
- [2] 王璋保.我国能源(石油)供应的安全问题[J].工业加热,2002(2):5~9
- [3] Dag H. The role of renewable energy for a local Swedish utility under various market conditions[J]. World Renewable Energy Congress VI 1-7 July 2000 Brighton, UK Pt 3: 1681~1684
- [4] Gale A B, Joseph X P. Estimating the linkage between energy efficiency and productivity[J]. Energy policy, 2000, 28(5): 289~296
- [5] 王树林.关于能源安全问题的思考[J].石油化工技术经济,2001,17(5):1~3
- [6] Shin-y Y. A prospect for bioenergy in Japan[J]. 日本エネルギー学会志,2002,81(900):236~240
- [7] 华安增.能源发展方向[J].中国矿业大学学报,2002,31(1):14~18
- [8] Raiko M O, Gronfors T H A, Haukka P. Development and optimization of power plant concepts for local wet fuels[J]. Biomass & Bioenergy, 2003, 24(1): 27~37
- [9] 中国油脂植物编委会.中国油脂植物[M].北京:科学出版社,1987
- [10] 赵云荣,王文领,王勇,等.石榴籽中脂肪酸成分分析[J].化学研究,2005,16(2):72~74
- [11] 余旭.青海 3 种野生植物籽油中脂肪酸分析[J].青海畜牧兽医杂志,2003,33(5):17~18
- [12] 方芳,曾虹燕.气相色谱测定生物柴油中的脂肪酸甲酯[J].福建林学院学报,2005,25(1):1~4
- [13] 侯新村.生物柴油木本能源植物中国黄连木(*Pistacia chinensis* Bunge.)的调查与研究[D].北京:中国林业科学研究院,2006